

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 63168408 A

(43) Date of publication of application: 12.07.1988

(51) Int. Cl. C08F 10/00
C08F 4/62

(21) Application number: 61315820
(22) Date of filing: 29.12.1986

(71) Applicant: SHOWA DENKO KK
(72) Inventor: SASAKI YASUAKI

(54) PREPARATION OF POLYOLEFIN

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare a polyolefin in a high yield, by using a catalyst system consisting of a solid catalyst ingredient obtained by reacting a specified transition metal compound with magnesium halide and an organoaluminum compound in an excellent catalytic activity.

CONSTITUTION: A transition metal compound (a) of the formula as shown [where $(C_5R^2)_n$ is a (subst.) cyclopentadiene group; R is H or 1W20C hydrocarbyl group; R^1 is 1W4C alkylene bonding two $(C_5R^2)_n$ groups; R^{3W4} is 1W20C hydrocarbyl group, a halogen

or H; M is Ti, Zr, V or Hf; m is 0 or 1; n is 5 when m=0 or 4 when m=1] is reacted with a magnesium halide or with an addition product thereof with an electron donating compound (e.g. alcohol) (b) and, if necessary the resulting product is treated with an aluminum halide compound (c) to give a solid catalyst ingredient A. The ingredient A is then blended with an organoaluminum compound B (e.g. aluminosilane) in such a ratio that 1g atom of the element M in the ingredient A corresponds to $1W10^5$ g atom of aluminum in the ingredient B, to give a catalyst system, and an olefin is polymerized in the presence of said catalyst system.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭63-168408

⑫ Int. Cl.⁴

C 08 F 10/00
4/62

識別記号

MFC
101

庁内整理番号

7445-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)7月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 ポリオレフィンの製造方法

⑮ 特 願 昭61-315820

⑯ 出 願 昭61(1986)12月29日

⑰ 発 明 者 佐々木 泰明 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所
内

⑱ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門2丁目10番12号

⑲ 代 理 人 弁理士 青木 朋 外5名

明 細 書

1. 発明の名称

ポリオレフィンの製造方法

2. 特許請求の範囲

(A) (1) 一般式 $R^1 \cdot (C_2R^2)_m \cdot MR^3$

(式中、 $(C_2R^2)_m$ はシクロペンタジエニル基もしくは置換シクロペンタジエニル基であり、 R^2 は水素原子もしくは炭素数1~20のヒドロカルビル基であって、 R^2 は相互に同一であっても相違してもよく、シクロペンタジエニル基もしくは置換シクロペンタジエニル基を形成している2つの隣接炭素原子がそれぞれに結合せる R^2 とともに炭素数4~6の環を形成してもよく、 R^1 は2つの $(C_2R^2)_m$ を結合する基であって、炭素数1~4のアルキレン基であり、 R^3 および R^4 はそれぞれ炭素数1~20のヒドロカルビル基、ハロゲン原子もしくは水素原子であり、Mはチタン、ジルコニウム、バナジウムもしくはハフニウムであり、mは0または1であり、nはmが0の時には5であり、mが1のときには4である。)で示

される遷移金属化合物と、

(2) ハロゲン化マグネシウムもしくはハロゲン化マグネシウムと電子供与性化合物との付加物とを反応すること、場合によっては、さらにハロゲン化アルミニウム化合物で処理することによって得られる固体触媒成分、および

(B) 有機アルミニウム化合物

とからなる触媒系を用いてオレフィンを重合することを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規な触媒系を用いたポリオレフィンの製造方法に関する。さらに詳しくは、特定の成分組成からなる触媒系を用いて効率よくポリオレフィンを製造する方法に関する。

(従来の技術)

シクロペンタジエニル金属化合物部分から成るメタロセン類のオレフィン重合能についてはすでに公知であり、チーグラー触媒の反応機構の研究等

に多く利用されている。

しかしながら、その腐食活性は極めて低いため、ポリオレフィンの工業的な生産にはほとんど使用されていない。ところが最近では、有機アルミニウム成分として、アルミノキサンを使用することにより、非常に高い腐食活性が得られることが、例えば特開昭58-19309号公報、特開昭60-35006号公報、特開昭60-35007号公報、特開昭60-35008号公報、特開昭60-130604号公報などによって知られている。この触媒系の活性はきわめて高いものであるが、そのような高活性はアルミノキサンを使用した場合のみ特異的に発現し、しかも、アルミノキサンの使用比率はノクロセン類に対して好しく高くする必要があり、ここで用いるアルミノキサンはその製造安定性が乏しく、工業的な生産に多量に用いるには難点があると考えられる。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は、上記従来技術の問題点が改良され、触媒成分として用いるアルミノキサンの使用

比率を低くしても、あるいは、アルミノキサン以外の一般に使用されている有機アルミニウム化合物を用いても、十分に高活性を以ってポリオレフィンを製造することができる触媒系を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、



(式中、 $(C_6R^2)_2$ はシクロペンタジエニル基もしくは置換シクロペンタジエニル基であり、 R^2 は水素原子もしくは炭素数1~20のハイドロカルビル基であって、 R^3 は相互に同一であっても相違してもよく、シクロペンタジエニル基もしくは置換シクロペンタジエニル基を形成している2つの隣接炭素原子がそれぞれに結合せる R^1 とともに炭素数4~6の環を形成してもよく、 R^4 は2つの $(C_6R^2)_2$ を結合する基であって、炭素数1~4のアルキレン基であり、 R^3 および R^4 はそれ

ぞれ炭素数1~20のハイドロカルビル基、ハロゲン原子もしくは水素原子であり、 M はチタン、ジルコニウム、バナジウムもしくはハフニウムであり、 m は0又は1であり、 n は m が0の時には5であり、 m が1のときには4である。)で示される遷移金属化合物と、

(2) ハロゲン化マグネシウムもしくはハロゲン化マグネシウムと電子供与性化合物との付加物とを反応すること、場合によっては、さらにハロゲン化アルミニウム化合物で処理することによって得られる固体触媒成分、および

(B) 有機アルミニウム化合物

とからなる触媒系を用いることにより、上記目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。

本発明において使用される遷移金属化合物は、一般式、 $R^1 \cdot (C_6R^2)_2 \cdot nR^3R^4$ で示される。 R^2 は水素原子もしくはアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、アルアルキルのような炭素数1~20のハイドロカルビル基であって、 R^3 は相互に同一であっても相違してもよく、シ

クロペンタジエニル基もしくは置換シクロペンタジエニル基を形成している2つの隣接炭素原子がそれぞれに結合せる R^1 とともに炭素数4~6の環を形成してもよい。 R^4 は2つの $(C_6R^2)_2$ を結合する基であって、炭素数1~4のアルキレン基である。 R^3 および R^4 はそれぞれ炭素数1~20のアルキル、アリール、アルケニル、アルキルアリール、アルアルキル基のようなハイドロカルビル基またはハロゲン原子もしくは水素原子である。 M はチタン、ジルコニウム、バナジウムもしくはハフニウムである。 m は0または1であり、 n は m が0の時には5であり、 m が1のときには4である。

上記 R^1 、 R^3 および R^4 におけるハイドロカルビル基の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、イソブチル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、セチル、2-エチルヘキシル、フェニルなどを挙げることができる。上記 R^1 におけるアルキレン基の具体例としては、メチレン、エチレン、

プロピレン等を挙げることができる。

一般式 $R^1_n(C_6R^2_n)_mR^3R^4$ で示される化合物の具体例としては、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルチタニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジメチルチタニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジメチルチタニウム、ビス(シクロペンタジエニル)メチルクロロチタニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロチタニウム、ビス(インデニル)ジメチルチタニウム、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジメチルチタニウム、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジクロロチタニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)メチルクロロジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジメチルジル

コニウム、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジクロロジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロバナジウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルハフニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロハフニウムが挙げられる。

本発明において固体触媒成分を得るために用いられるハロゲン化マグネシウムの具体例としては、塩化マグネシウム、炭化マグネシウム、炭化マグネシウム、炭化マグネシウムが挙げられ、特に好ましくは、炭化マグネシウムである。これらハロゲン化マグネシウムは市販品をそのまま使用することができるが、他のマグネシウム化合物あるいは金属マグネシウムを四塩化ケイ素、塩化水素、ハロゲン化炭化水素、塩素の如きハロゲン¹⁶でハロゲン化して製造して用いることもできる。

ハロゲン化マグネシウムに付加させる電子供与性化合物としては、アルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、エステル、エーテル、酸アミドの如き含酸素電子供与体、アン

モニア、アミン、ニトリル、イソシアネートの如き含窒素電子供与体などを用いることができる。電子供与性化合物の具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルベンジルアルコール、 α -ブチルセロソルブ、1-ブトキシ-2-プロパノールなどの炭素数1ないし18のアルコール類、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してよい炭素数6ないし15のフェノール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどの炭素数3ないし15のケトン類、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2ないし15のアルデヒド類、酢酸メチル、酢酸

メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、アロピオン酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサノール¹⁷酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレンなどの炭素数2ないし18の有機酸エステル類、アセチルクロリド、ベンジルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2ないし15の酸ハライド類、メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭

素数2ないし20のエーテル類、酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酸アミド類、メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、アニリン、トリベンジルアミン、ピリジン、ピコリン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、アセトニトリル、ベンズニトリル、トルニトリルなどのニトリル類などを挙げることができる。これら電子供与体は、2種以上用いることができる。

ハロゲン化マグネシウムに電子供与体を付加させるには、一般には不活性溶媒の存在下または不存在下ハロゲン化マグネシウムと電子供与体とを、0ないし200℃程度の温度で10分ないし48時間程度接触させればよい。電子供与体の使用量は、ハロゲン化マグネシウム1モルに対し、通常0.1ないし30モル、好ましくは0.5ないし20モル、とくに好ましくは0.5ないし10モルである。

不活性溶媒の存在下で反応を行う場合には、ハロゲン化マグネシウムを不活性溶媒に懸濁させながら電子供与体を作用させる。電子供与体の種類

および量、反応温度や反応時間、不活性溶媒の種類などによっても異なるが、ハロゲン化マグネシウムと電子供与性化合物との付加物は不活性溶媒中に懸濁した状態で得られる場合と不活性溶媒に溶解した状態で得られる場合があり、本発明においてはいずれも採用できる。不活性溶媒の不存在下で合成する方法としては、ハロゲン化マグネシウムを電子供与性化合物中に懸濁又は溶解させ、不活性溶媒存在下の場合と同様な反応で行う方法が挙げられる。他の方法は、ハロゲン化マグネシウムと電子供与性化合物を機械的粉碎条件下に接触する方法である。ハロゲン化マグネシウムと電子供与性化合物とを機械的に接触させる方法の例としては、回転ボールミル、振動ボールミル、衝撃ミルなどの粉砕機に両成分を装入し、通常室温で1〜70時間、好ましくは10〜40時間共粉碎する方法が挙げられる。

前記、遷移金属化合物と、ハロゲン化マグネシウムもしくはハロゲン化マグネシウムと電子供与性化合物との付加物とを反応させる場合、ハロゲ

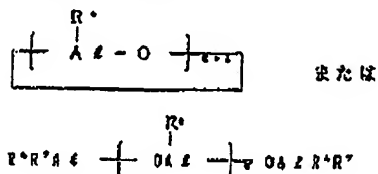
ン化マグネシウムの使用量は、遷移金属化合物に対し1〜1000(モル比)の範囲が良く、更に好ましくは3〜500(モル比)の範囲である。反応は不活性溶媒の存在下または不存在下で実施される。不活性溶媒中で行う場合、通常は、−20℃以上、好ましくは0〜100℃で15分〜6時間、好ましくは30分〜3時間程度反応することによって行なわれる。不活性溶媒の不存在下で行う方法としては、回転ボールミル、振動ボールミル、衝撃ミルなどの粉砕機に両成分を装入し、通常室温で1〜70時間、好ましくは10〜40時間共粉碎する方法が挙げられる。

固体触媒成分の製造において、遷移金属化合物とハロゲン化マグネシウムと電子供与性化合物との付加物との反応によって、固体触媒成分が生成しない場合があるが、その場合にはさらにハロゲン化アルミニウム化合物で処理することによって、固体触媒成分を得ることができる。ここで用いられるハロゲン化アルミニウム化合物としては、一般式 R^3_3Al 、 R^3_2AlX 、 R^3AlX_2 、 AlX_3 (式中、 R^3 は炭素類が多くとも

12個のアルキル基であり、Xはハロゲン原子、pは0〜2の数である。)で表わされるハロゲン化アルミニウム化合物を使用することができる。ハロゲン化アルミニウム化合物の具体例としては、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジ-n-プロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、n-プロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、塩化アルミニウム、臭化アルミニウムなどが挙げられる。ハロゲン化アルミニウム化合物の使用量は電子供与性化合物に対し1〜100(モル比)の範囲が好ましく、反応は通常は−20℃以上、好ましくは0〜100℃で30分〜20時間、好ましくは1〜12時間程度行われる。以上のようにして得られる炭化水素溶媒に不溶の固体触媒成分は、炭化水素(例えば、n-ヘキサン、n-ヘプタン、

シクロヘキサンなど)で充分に洗浄し、そのままスラリーとして重合系に供給してもよく、また例
匠乾燥した後、粉末状にして使用してもよい。

本發明において使用される有機アルミニウム化合物のうち、代表的なものは、トリアルキルアルミニウムもしくはジアルキルアルミニウムモノハライドと水との反応によって得られるアルミノキサンであり、一般式



(式中、 R^1 は炭素数が多くとも5個のアシル基またはハロゲン原子であり、 R^2 は炭素数が多くとも5個のアシル基であり、 R^3 がアシル基の場合は R^1 と R^2 と同一であり、 q は1またはそれ以上の整数である。) で表わされる縮合物またはその混合物である。 R^4 の具体例としては、

ニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-
 プロピルアルミニウム、トリ-イソプロピルアル
 ミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリ-
 イソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミ
 ニウムなどのトリアルキルアルミニウム類、ジメ
 チルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミ
 ニウムハイドライド、ジ-n-プロピルアルミニ
 ウムハイドライド、ジ-n-ブチルアルミニウム
 ハイドライド、ジ-イソブチルアルミニウムハ
 イドライド、ジヘキシルアルミニウムハイドラ
 イドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド類、
 ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアル
 ミニウムクロライド、ジ-n-プロピルアルミニ
 ウムクロライド、ジ-イソプロピルアルミニウム
 クロライドなどのジアルキルアルミニウムハラ
 イド類、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチ
 ルアルミニウムセスキクロライド、n-プロピル
 アルミニウムセスキクロライド、イソブチルアル
 ミニウムセスキクロライドなどのアルミニウムセ
 スキクロライド類及びメチルアルミニウムジクロ

メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、切
断原子が挙げられ、R' の具体例としては、メチ
ル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げら
れる。

上記の反応はトルエンの如き不溶性炭化水素溶媒に待かしたトリアルキルアルミニウムもしくはジアルキルアルミニウムモノハライドに所定量の水を徐々に加え、必要に応じて少し加温することによって容易に行うことが出来るが、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物などの結晶水を利用して行うことも出来る。使用される水の量は、通常、A 4 原子に対し0.1～5.0モル比であり、好ましくは0.5～3.0モル比である。この範囲を外れると触媒活性は急激に低下する。

また、上記アルミニウムキタンの他に、一般式 $\text{Al}(\text{R}^1)_2\text{X}_2$ (式中、 R^1 は炭素数が多くとも 12 個のアルキル基であり、 X はハロゲン原子または水素であり、 r は 1~3 の数である。) で表わされる有機アルミニウム化合物も使用することができる。その具体例としては、トリメチルアル

ライド、エチルアルミニウムジクロライド、ローブopilアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライドなどのアルキルアルミニウムハライド類が挙げられる。特に好ましい結果は、トリアルキルアルミニウムあるいはジアルキルアルミニウムハライドを使用した場合に得られる。

本発明の方法はチーグラー-ジエラーで重合できるすべてのオレフィンの重合に適用可能であり、好適なオレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクチン、1-デセン、ビニルシクロヘキサノール、スチレンが挙げられ、これらの二種以上の混合成分を使用し共重合することでもできる。また、ポリオレフィンの改質を目的とする場合のジエン類との共重合も好ましく行われる。ジエン類の具体例としては、ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエンが挙げられる。本発明の方法において、オレフィンの重合方法は、特に限定さ

れるものではなく、スラリー重合や溶液重合などのような液相重合法や気相重合などが可能である。液相重合法は通常炭化水素溶媒中で実施されるが、炭化水素溶媒としてはブタン、イソブタン、ヘキサン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の不活性炭化水素の単独または混合物が用いられる。また、原料のオレフィンをそのまま溶媒として使用することもできる。重合温度は一般には -50°C でないし 200°C であり、実用的には -20°C ないし 150°C である。気相重合は実質上溶媒のない気相状態で実施され、反応器としては流動床攪拌槽など公知のものを使用できる。重合温度は通常 0°C ～ 150°C であり、好ましくは 20°C ～ 100°C である。

本発明の方法では、触媒成分(A)と触媒成分(B)とをあらかじめ混合したものを反応系に供給してもよく、また反応系に上記成分を別個に供給してもよい。成分(A)と成分(B)との使用割合は、成分(A)中のチタン、ジルコニウム、バナジウムまたはハフニウム1g原子に対し成分

(B)中のアルミニウム量が $1\sim 10^3$ g原子の範囲、好ましくは $10\sim 10^4$ g原子の範囲である。また、本発明において、重合体の分子重量調節は水素の使用および/または重合温度によってなされる。

〔発明の効果〕

本発明の方法によれば、従来の遷移金属化合物及びアルミノキサンからなる触媒系と比べて、アルミノキサンの使用比率を大巾に減少しても、あるいは、アルミノキサン以外の有機アルミニウム化合物を使用しても触媒活性が高く、効率的にポリオレフィンを製造することができる。

〔実施例〕

以下、実施例によって、本発明をさらに詳しく説明する。

実施例1

固体触媒成分の調製

真空置換した500mlの三口フラスコ中に塩化マグネシウム5g(52.5mmol)、n-ヘプタン

100ml、2-エチルヘキサノール210mmolを加え、 90°C で3時間反応することにより、無色透明な溶液を得た。この溶液を室温まで冷却した後、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロチタニウムの1、2-ジクロロエタン溶液を10mmol添加し、そのまゝ30分間攪拌を続けた。次に、ジエチルアルミニウムクロライド630mmolを2時間で滴下し、滴下終了後、さらに6時間反応させた。このようにして得られた固体成分をn-ヘキサンで十分に洗浄した後、 40°C 減圧下で1時間乾燥を行ない、固体触媒成分7.8gを得た。なお、この固体触媒成分中のTi含量は0.4重量%であった。

エチレンの重合

3lのステンレス製のオートクレーブにイソブタン2g、上記固体触媒成分240mg(Ti換算で0.62mmol)及びトリイソブチルアルミニウム2mmolを仕込み内圧を50に昇温した。ついでエチレンを分圧が5kg/cm²となるように圧入し、重合を開始した。エチレン分圧を5kg/cm²に保つようにエチレンを導入しながら1時間重合を行な

った。ついで、内容ガスを系外に放出することにより重合を終結した。その結果、213gの白色粉末状重合体が得られた。触媒活性は10650kg/mol・Ti・hrであった。

実施例2

固体触媒成分の調製

真空置換した内容積1lのステンレス製攪拌ボールを用いた容器に、直径が10mmの磁製ボールを見かけ容積で50%充填し、塩化マグネシウム

20g、フタル酸ジイソブチル2gを投入して、20時間初級接触を行なった。ついで、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロチタニウム1gを添加し、さらに20時間共粉砕を行ない、均一状の共粉砕物(Ti含量0.84重量%)を得た。

エチレンの重合

固体触媒成分として、上で得られた共粉砕物114.3gを用いること以外は実施例1と同様にエチレンの重合を行なった。その結果、265gの白色粉末状重合体が得られた。触媒活性は13250kg/

mol・Ti・hrであった。

実施例3～5

実施例2において、フタル酸ジイソブチルの代わりに、表1に示した電子供与性化合物を用いる以外は実施例2と同様に固体触媒成分を調製し、エチレンの重合を行なった。その結果を表1に示す。

表 1

実施例	電子供与性化合物	ポリマー収量(g)	触媒活性(kg/mol・Ti・hr)
3	安息香酸エチル	216	10800
4	トリブチルアミン	198	9900
5	エチルアルコール	173	8650

比較例1

実施例1において、固体触媒成分の代わりに、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロチタニウムを0.02mmol用いる以外は実施例1と同様にエチレンの重合を行なったが、ポリマーはほとんど

得られなかった。

実施例6

固体触媒成分の調製

窒素置換した内容積1ℓのステンレス製振動ボールミル用の容器に直径が10mmの磁製ボールミルを見かけ容積で50%充填し、塩化マグネシウム20g、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム1gを投入し、20時間共粉砕を行ない、均一状の共粉砕物(2r含量1.49重量%)を得た。

アルミノキサン製造

窒素置換した300mlの三口フラスコに硫酸銅・5水和物を100mmol(水として500mmol)入れ、トルエン100mlに懸濁させた。ついで、トリメチルアルミニウム300mmolを30℃で加え、その温度で48時間反応を続けた。ついで、この反応生成物をガラスフィルターにより濾別することによってメチルアルミノキサンの溶液を得た。トルエンを留去したところ8.2gの白色結晶が得られた。

エチレンの重合

3ℓのステンレス製のオートクレーブにイソブタン2ℓ、上で得られた固体触媒成分147mg(2r換算で0.024mmol)及び上で得られたメチルアルミノキサン2.4mmolを仕込み、実施例1と同様の手順でエチレンの重合を行なった。その結果、白色粉末状重合体472gが得られ、触媒活性は19670kg/mol・2r・hrであった。

実施例7～9

実施例8において、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウムの代わりに、表2に示した遷移金属化合物を用いる以外は実施例8と同様に固体触媒成分を調製し、エチレンの重合を行なった。その結果を表2に示す。

以下余白

表 2

実施例	遷移金属化合物	ポリマー収量(g)	触媒活性(kg/mol・Ti・hr)
7	ビス(シクロペンタジエニル)チタニウム	413	17200
8	ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム	238	9920
9	ビス(シクロペンタジエニル)ニオブ	365	15200

比較例2

実施例5のエチレン重合において、固体触媒成分の代わりに、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウムを0.024mmol用いる以外は実施例5と同様にエチレンの重合を行なった。その結果、白色粉末状重合体100gが得られた。その触媒活性は4170kg/mol・2r・hrであった。

実施例10

エチレンとブテン-1との共重合

窒素置換した8ℓのステンレス製オートクレーブにイソブタン2ℓ、実施例1で調製した固体触

特開昭63-168408(8)

ククチックポリプロピレンが66g得られた。触媒活性は330kg/mol・Zr・hrであった。

組成分 350mg及びトリイソブチルアルミニウム 3 mmol を仕込み、内温を50℃に昇温した。ついで、ブテン-1 30gをエチレンで圧入することにより重合を開始した。エチレン分圧を5kg/cm²に保ちながら1時間重合を行なった後、内容ガスを系外に放出することにより重合を中断した。その結果、271gのエチレン-ブテン-1共重合体得られた。触媒活性は9930kg/mol・Ti・hrであった。

実施例11

プロピレンの重合

装置置換した1.2ℓのステンレス製オートクレーブに脱水トルエン 400ml、プロピレン 400ml、実施例6で得られた固体触媒成分 0.02mmol 及び実施例6で得られたメチルアルミノキサン 2mmol を仕込み、20℃において、プロピレンの重合を10時間行なった。少量のメタノールを添加し重合を停止した後、未反応のプロピレンをバージし、得られたポリマーのトルエン溶液からトルエンを除去し、乾燥することにより分子重9800のア

特許出願人

昭和電工株式会社

特許出願代理人

弁護士	青	木	朗
弁護士	西	銘	和
弁護士	石	田	敬
弁護士	内	田	幸
弁護士	山	口	昭
弁護士	西	山	雅

手続補正書(自発)

昭和63年3月29日

特許庁長官 小川 邦 夫 殿

1. 取替の表示

昭和61年特許願第315820号

2. 発明の名称

ポリオレフィンの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (200) 昭和電工株式会社

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目 8番10号

虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁護士(6579) 青 木 朗

(外5名)

5. 補正の対象

(1) 明細書の「図面の簡単な説明」の欄

(2) 図 面

6. 補正の内容

(1) 明細書28頁2行に「であった。」とある後に、改行して、下記を加入する。

「4. 図面の簡単な説明

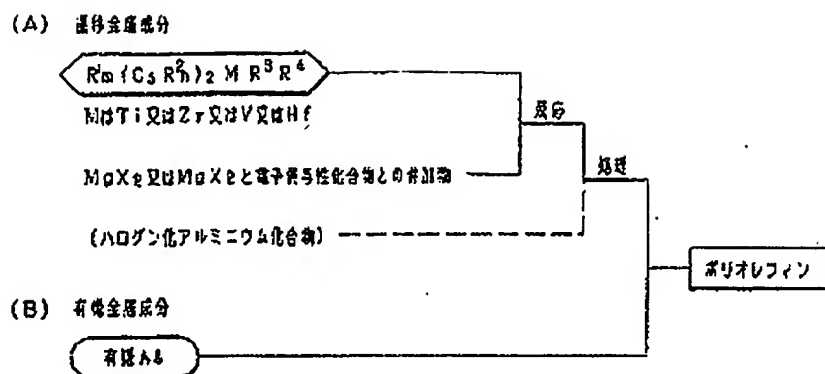
第1図は、本発明方法で用いる触媒系の成分および調製工程を示すフローチャートである。」

(2) 添付図面を提出する。

7. 添付書類の目録

(1) 図面(第1図)

(通



第 1 図